



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **408564**

(22) Data zgłoszenia: **16.06.2014**

(51) Int. Cl.

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C25B 11/08 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

(54) **Katalizator Pd/ZrO₂/C, sposób otrzymywania katalizatora Pd/ZrO₂/C, jego zastosowanie w ogniwach paliwowych na kwas mrówkowy oraz takie ogniwo paliwowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.12.2015 BUP 26/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ

AKADEMII NAUK, Warszawa, PL

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ BORODZIŃSKI, Warszawa, PL

KAROL JUCHNIEWICZ, Białystok, PL

PIOTR KĘDZIERZAWSKI, Warszawa, PL

AGATA ZIMOCH, Kamień Pomorski, PL

KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI,

Warszawa, PL

ARTUR MAŁOLEPSZY, Częstochowa, PL

MARTA MAZURKIEWICZ, Nowe Grocholice, PL

ANNA MIKOŁAJCZUK-ZYCHORA, Niemojki, PL

LESZEK STOBIEŃSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Dargiewicz

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest katalizator Pd/ZrO₂/C, sposób otrzymywania Pd/ZrO₂/C, jego zastosowanie w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym oraz takie ogniwo paliwowe.

Ogniwa paliwowe są ogniwami elektrochemicznymi, w których entalpia swobodna utleniania paliwa przekształcana jest z wysoką sprawnością na energię elektryczną. W ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym, nazywanym dalej DFAFC (skrót od angielskiej nazwy: Direct Formic Acid Fuel Cell), zachodzi proces elektROUTLENIANIA kwasu mrówkowego do dwutlenku węgla i wody (Fig. 1). Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe na kwas mrówkowy są rozważane jako alternatywne w stosunku do akumulatorów energii elektrycznej dla urządzeń przenośnych, takich jak telefony komórkowe czy laptopy. Najszerzej przebadanymi ogniwami paliwowymi są ogniwa wodorowe i metanolowe. Ogniwa te posiadają szereg wad, które ograniczają ich komercjalizację.

W przypadku ogniwa wodorowego znaczącym problemem jest przechowywanie wodoru i wysoki koszt platyny - głównego katalizatora oraz zbyt niska zawartość platyny w skorupie ziemskiej.

W ogniwie metanolowym podstawowymi problemami są: wolna kinetyka reakcji anodowej; duża szybkość przenikania paliwa przez membranę jonoprzewodzącą, oddzielającą anodę od katody; konieczność dostarczania wody, która jest jednym z reagentów reakcji anodowej; odwadnianie membrany protonoprzewodzącej przez metanol; konieczność stosowania drogiej platyny.

Ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym posiada wiele zalet, do których można zaliczyć m.in. wysoką gęstość mocy i wysoką siłę elektromotoryczną (w porównaniu z ogniwem metanolowym). Kwas mrówkowy jest cieczą łatwą w dystrybucji i magazynowaniu, jest stosunkowo bezpieczny - w niskich stężeniach jest używany jako konserwant żywności. Poza tym w ogniwach paliwowych na kwas mrówkowy istnieje możliwość zastosowania palladu jako katalizatora do elektROUTLENIANIA kwasu mrówkowego [Yimin Zhu, Zakia Khan, R.I. Masel, The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 15–20; S. Ha1, Z. Dunbar, R.I. Masel, Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell *Journal of Power Sources* 158 (2006) 129–136; Robert Larsen, Su Ha, Joseph Zakzeski, Richard I. Masel, Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 78–84; S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources* 144 (2005) 28–34; oraz Xingwen Yu, Peter G. Pickup, Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2012–2014]. Pallad jest niemal 2-krotnie tańszy od platyny, a jego zawartość w skorupie ziemskiej jest większa. W serii publikacji patentowych WO 03/088402 A1; US 7,132,188; US 2007/0099064; WO 2005/081706 A2; US 2005/0136309; US 7,749,974; oraz US 2,007,154,743] zastrzeżono zastosowanie nanocząstek palladu osadzonych na nośnikach węglowych lub w postaci czerni palladowej, jako katalizatorów elektROUTLENIANIA kwasu mrówkowego w ogniwach paliwowych. Jednakże, katalizator palladowy jest stabilny na anodzie DFAFC jedynie przy zastosowaniu jako paliwa bardzo drogiego kwasu mrówkowego o wysokiej czystości [Xingwen Yu, Peter G. Pickup, Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2012–2014; Wai Lung Law, Alison M. Platt, Priyantha D. C. Wimalaratne and Sharon L. Blair, Effect of Organic Impurities on the Performance of Direct Formic Acid Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (5) B553-B557 (2009); A. Mikołajczuk, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, L. Stobinski, B. Mierzwa, R. Dziura, Deactivation of carbon supported palladium catalyst in direct formic acid fuel cells, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8211–8214; Mingjun Ren, Yongyin Kang, Wei He, Zhiqing Zou, Xinzhong Xue, Daniel L. Akins, Hui Yang, Songlin Feng, Origin of performance degradation of palladium-based direct formic acid fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 49–53; oraz Won Suk Jung, Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong, Performance degradation of direct formic acid fuel cell incorporating a Pd anode catalyst, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4573–4578]. W kwasie mrówkowym o czystości cz.d.a. zawierającym śladowe ilości zanieczyszczeń, posiadających grupę -CH₃, takich jak kwas octowy, mrówczan metylu czy metanol, katalizator palladowy w okresie od kilkudziesięciu minut do kilku godzin ulega całkowitej dezaktywacji w zależności od gęstości prądu (Fig. 2). Główną przyczyną dezaktywacji jest elektROUTLENIE tych zanieczyszczeń z wytworzeniem tlenku węgla, CO, lub innych produktów przejściowych silnie adsorbujących się na powierzchni palladu, a przez to zmniejszających jego powierzchnię aktywną dostępną dla kwasu mrówkowego. Szybkość dezaktywacji rośnie z zawartością zanieczyszczeń w kwa-

sie mrówkowym, stężeniem stosowanego kwasu i gęstością prądu [Wai Lung Law, Alison M. Platt, Priyantha D. C. Wimalaratne and Sharon L. Blair, Effect of Organic Impurities on the Performance of Direct Formic Acid Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (5) B553–B557 (2009) oraz A. Mikołajczuk, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, L. Stobinski, B. Mierzwa, R. Dziura, Deactivation of carbon supported palladium catalyst in direct formic acid fuel cells, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8211–8214]. Innym rozwiązaniem problemu dezaktywacji katalizatorów palladowych w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym o ograniczonej czystości jest periodyczna aktywacja ogniwa, poprzez impulsy anodowe [Yimin Zhu, Zakia Khan, R.I. Masel, The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 15–20; Robert Larsen, Su Ha, Joseph Zakzeski, Richard I. Masel, Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 78–84; S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R.L. Masel, Direct formic acid fuel cells with 600 A/cm² at 0.4 V and 22°C, *Fuel Cells* 4 (4) (2004) 337–343; US 7,749,974 B2; oraz US 2007154743]. W czasie wytwarzania takich impulsów potencjał anody jest na tyle wysoki, że silnie zaadsorbowane produkty na powierzchni Pd, takie jak CO, są utleniane do CO₂. Taka aktywacja wymaga jednak doprowadzenia anody do wysokich potencjałów, co oznacza konieczność odwrócenia polaryzacji ogniwa, a więc dostarczenia energii z zewnątrz. Powoduje to zmniejszenie wydajności energetycznej ogniwa, a może również powodować rozpuszczanie katalizatora palladowego. Aby zrealizować periodyczną aktywację niezbędny jest też układ elektroniczny umożliwiający gromadzenie ładunku elektrycznego, co komplikuje konstrukcję ogniwa i zwiększa koszt jego wytworzenia. Innym sposobem otrzymania stabilnego ogniwa zasilanego kwasem mrówkowym o ograniczonej czystości jest użycie stopu PtRu jako katalizatora anodowego. Jednak wadą takiego katalizatora jest stosowanie drogiej platyny [S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R.I. Masel, Direct formic acid fuel cells with 600 A/cm² at 0.4 V and 22°C, *Fuel Cells* 4 (4) (2004) 337–343 oraz Craig M. Miesse, Won Suk Jung, Kyoung-Jin Jeong, Jae Kwang Lee, Jaeyoung Lee, Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, and Seong-Ahn Hong, Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer, *Journal of Power Sources* 162, (1), 2006, 532–540]. W celu oczyszczenia powierzchni katalizatora Pt lub Pd z zaadsorbowanego CO można użyć tlenków metali przejściowych, np. TiO₂, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, In₂O₅, Sb₂O₅. Struktury tlenkowe mają w swojej budowie wiele defektów (wakancje tlenowe). Dzięki defektom struktury możliwe jest przechowywanie i uwalnianie reaktywnych form tlenu, które w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią katalizatora, dotleniają zaadsorbowany na niej CO do CO₂, co zostało opisane w patencie: WO 2008006210 A1, Catalysts including metal oxide for organic fuel cells. Na opisanych w tym zgłoszeniu katalizatorach nie powstawały jednak samorzutne oscylacje potencjału pracującego ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym powodujące oczyszczanie powierzchni katalizatora.

Autorzy niniejszego zgłoszenia patentowego podjęli próby osadzania katalizatorów palladowych na nośniku ZrO₂/C, poprzez redukcję jonów palladu różnymi reduktorami. Tak spreparowane katalizatory Pd/ZrO₂/C, wchodzące w skład anody, przebadano w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym o czystości cz.d.a.

Nieoczekiwanie, w trakcie pracy ogniwa przy stałej zadanej wartości prądu, napięcie ogniwa zaczęło oscylować, co powodowało samorzutną regenerację katalizatora i wzrost jego odporności na dezaktywację zanieczyszczeniami kwasu mrówkowego. Jako nośnik katalizatora zastosowano kompozyt nanocząstek tlenku cyrkonu i materiału nanowęglowego. Pallad osadzano metodami redukcji za pomocą glikolu etylenowego (C₂H₄(OH)₂) lub tetrahydroboranu sodu (NaBH₄).

Celem obecnego wynalazku jest zapewnienie nowego i lepszego katalizatora Pd/ZrO₂/C. W szczególności wynalazek dotyczy wykorzystania tego nowego katalizatora Pd/ZrO₂/C w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym zawierającym zanieczyszczenia organiczne, który to katalizator posiada zdolność do samoregeneracji podczas pracy ogniwa.

Zgodnie z wynalazkiem katalizatory Pd/ZrO₂/C, zwłaszcza do elektrootleniania kwasu mrówkowego, zawierające krystality palladu osadzone na nośniku węglowym zawierającym nanocząstki ZrO₂ charakteryzują się tym, że nominalny stosunek masowy ZrO₂ do węgla mieści się w zakresie 0,11–0,66 oraz nominalny stosunek masowy palladu do tlenku cyrkonu w otrzymanym katalizatorze Pd/ZrO₂/C mieści się w zakresie od 0,5–1,5.

Najkorzystniej, nominalny stosunek masowy palladu do tlenku cyrkonu w otrzymanym katalizatorze Pd/ZrO₂/C wynosi 1,25.

Korzystnie, krystality ZrO₂ o rozmiarze 3–10 nm osadzone są na nośniku węglowym oraz krystality palladu o rozmiarze 2–5 nm osadzone są na krystalitach ZrO₂ lub w ich bliskim sąsiedztwie na nośniku węglowym.

Katalizator Pd/ZrO₂/C według wynalazku użyty w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy sam się aktywuje poprzez samorzutne oscylacje napięcia ogniwa niewymagające doprowadzania energii z układu zewnętrznego.

Ponadto obecny wynalazek obejmuje sposób otrzymywania katalizatora Pd/ZrO₂/C, charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące kroki:

- a) dostarcza się nośnik węglowy, który na powierzchni posiada do 4% wag. grup tlenowych (-OH, -COOH, >O, =O, -O-), a następnie na nośniku węglowym osadza się nanocząstki tlenku cyrkonu o średniej wielkości krystalitów od 3 do 10 nm, w stosunku masowym ZrO₂ do węgla w zakresie od 0,11 do 0,66;
- b) na tak przygotowanym nośniku osadza się cząstki palladu o wielkości krystalitów Pd od 2 do 5 nm.

Korzystnie, w etapie a) tego sposobu stosuje się nośnik węglowy wybrany z grupy obejmującej nanorurki węglowe, grafen, Vulcan XC-72, Carbo Medicinalis Ligni i nanowłókna węglowe, korzystnie nanorurki węglowe.

Korzystnie, w etapie a) tego sposobu stosuje się krystality tlenku cyrkonu o średniej wielkości 5 nm.

Korzystnie, w etapie a) tego sposobu stosuje się tlenek cyrkonu o nominalnym stosunku masowym tlenku cyrkonu do węgla wynoszącym 0,25.

Korzystnie, w etapie b) tego sposobu osadzanie palladu na ZrO₂/C prowadzi się albo poprzez redukcję soli palladu w roztworze wodnym z użyciem środka redukującego, albo poprzez impregnację (pokrycie) ZrO₂/C wodorotlenkiem palladu, a następnie redukcję tego wodorotlenku z użyciem środka redukującego.

Korzystnie, w etapie b) tego sposobu jako środek redukujący jony palladu stosuje się czteroborowodorek sodu (NaBH₄) lub hydrazynę (N₂H₄).

Korzystnie, nominalny stosunek masowy palladu do tlenku cyrkonu w otrzymanym katalizatorze Pd/ZrO₂/C mieści się w zakresie od 0,5–1,5.

Niniejszy wynalazek obejmuje także zastosowanie katalizatora Pd/ZrO₂/C według wynalazku, albo otrzymanego sposobem zdefiniowanym powyżej, do elektrootleniania kwasu mrówkowego w ogniwach paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym.

Wynalazek ten również obejmuje ogniwo paliwowe na kwas mrówkowy, zbudowane z katody, którą korzystnie stanowi Pt/C, membrany protonoprzewodzącej, oraz z anody, którą stanowi katalizator palladowy osadzony na nośniku węglowym dekorowanym tlenkiem cyrkonu, charakteryzujące się tym, że wspomnianym katalizatorem palladowym jest katalizator Pd/ZrO₂/C, według wynalazku albo otrzymywany sposobem opisanym powyżej.

Zgodnie z obecnym wynalazkiem katalizator palladowy promotorowany tlenkiem cyrkonu (Pd/ZrO₂/C), w którym nominalny stosunek masowy ZrO₂ do węgla mieści się w zakresie 0,11–0,66, jest przeznaczony na anodę ogniwa zasilanego kwasem mrówkowym zawierającym zanieczyszczenia organiczne (metanol, mrówczan metylu, kwas octowy, aldehyd mrówkowy). Sumaryczne stężenie tych zanieczyszczeń mieści się w zakresie od 45–600 ppm. Katalizator Pd/ZrO₂/C ma zdolność do samoregeneracji poprzez wywoływanie samorzutnych oscylacji napięcia ogniwa, które powodują oczyszczanie powierzchni palladu od adsorbujących się na niej produktów elektrootleniania tych zanieczyszczeń kwasu mrówkowego.

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:

Fig. 1 (stan techniki) przedstawia niskotemperaturowe ogniwa paliwowe na kwas mrówkowy.

Fig. 2 (stan techniki) przedstawia napięcie ogniwa w zależności od czasu pracy ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym o czystości cz.d.a. lub HPLC. Anoda: czerń palladowa (otrzymywane przez redukcję metodą polyol) 0,5 mgPd cm⁻²; przepływ 3 M HCOOH 0,45 ml min⁻¹; katoda: 60% Pt/Vulcan (Premetek), 4 mgPt cm⁻², przepływ powietrza 400 ml min⁻¹; gęstość prądu 20 mA cm⁻²; gdzie:

Fig. 2a przedstawia tę zależność w okresie od 0–60 min dla ogniwa zasilanego 3M HCOOH o czystości cz.d.a. lub HPLC.

Fig. 2b przedstawia tę zależność w okresie od 60–1000 min dla ogniwa zasilanego 3M HCOOH o czystości HPLC.

Fig. 3 przedstawia zależność napięcia ogniwa od czasu jego pracy, dla katalizatora anodowego 20%Pd / (8%ZrO₂/72% MWCNTs)[polyol] otrzymanego metodą polyol (stosunek wagowy ZrO₂/Pd=0,11).

Na katodzie zastosowano katalizator 60% Pt/Vulcan (Premetek), przy czym ilość naniesionej Pt wynosiła 4 mgPt cm^{-2} , a przepływ powietrza wynosił 400 ml min^{-1} . Przepływ 3 M HCOOH o czystości cz.d.a. wynosił $0,45 \text{ ml min}^{-1}$. Pomiar wykonano przy stałej gęstości prądu 20 mA cm^{-2} gdzie:

Fig. 3a przedstawia tę zależność w okresie od 0–90 min.

Fig. 3b przedstawia tę zależność w okresie od 90–180 min.

Fig. 3c przedstawia tę zależność w okresie od 180–240 min.

Fig. 4 przedstawia zależność napięcia ogniwa od czasu jego pracy, dla katalizatora anodowego 20% Pd/(16% ZrO_2 /64% MWCNTs)[NaBH₄] (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,67), otrzymanego metodą polyol (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,11). Na katodzie zastosowano katalizator 60% Pt/Vulcan (Premetek), przy czym ilość naniesionej Pt wynosiła 4 mgPt cm^{-2} , a przepływ powietrza wynosił 400 ml min^{-1} . Przepływ 3 M HCOOH o czystości cz.d.a. wynosił $0,45 \text{ ml min}^{-1}$. Pomiar wykonano przy stałej gęstości prądu 20 mA cm^{-2} gdzie:

Fig. 4a przedstawia tę zależność w okresie od 0–400 min.

Fig. 4b przedstawia tę zależność w okresie od 400–800 min.

Fig. 4c przedstawia tę zależność w okresie od 800–1100 min

Fig. 4d przedstawia tę zależność w okresie od 1100–1400 min.

Fig. 5 przedstawia zależność napięcia ogniwa od czasu jego pracy, dla katalizatora anodowego 20% Pd/(32% ZrO_2 /48% MWCNTs)[NaBH₄] (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,67), otrzymanego metodą polyol (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,11). Na katodzie zastosowano katalizator 60% Pt/Vulcan (Premetek), przy czym ilość naniesionej Pt wynosiła 4 mgPt cm^{-2} , a przepływ powietrza wynosił 400 ml min^{-1} . Przepływ 3 M HCOOH o czystości cz.d.a. wynosił $0,45 \text{ ml min}^{-1}$. Pomiar wykonano przy stałej gęstości prądu 20 mA cm^{-2} gdzie:

Fig. 5a przedstawia tę zależność w okresie od 0–400 min.

Fig. 5b przedstawia tę zależność w okresie od 400–800 min.

Fig. 5c przedstawia tę zależność w okresie od 800–1100 min.

Fig. 5d przedstawia tę zależność w okresie od 1100–1400 min.

Fig. 6 przedstawia zależność napięcia ogniwa od czasu jego pracy, dla katalizatora anodowego 20%Pd/(48% ZrO_2 /32% MWCNTs)[polyol] (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=1,5), otrzymanego metodą polyol (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,11). Na katodzie zastosowano katalizator 60% Pt/Vulcan (Premetek), przy czym ilość naniesionej Pt wynosiła 4 mgPt cm^{-2} , a przepływ powietrza wynosił 400 ml min^{-1} . Przepływ 3 M HCOOH o czystości cz.d.a. wynosił $0,45 \text{ ml min}^{-1}$. Pomiar wykonano przy stałej gęstości prądu 20 mA cm^{-2} gdzie:

Fig. 6a przedstawia tę zależność w okresie od 0–200 min.

Fig. 6b przedstawia tę zależność w okresie od 200–400 min.

Fig. 6c przedstawia tę zależność w okresie od 400–600 min.

Fig. 6d przedstawia tę zależność w okresie od 600–800 min.

Fig. 7 przedstawia zależność napięcia ogniwa od czasu jego pracy, dla katalizatora anodowego 20% Pd/80% MWCNTs [polyol] (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0), otrzymanego metodą polyol (stosunek wagowy ZrO_2 /Pd=0,11). Na katodzie zastosowano katalizator 60% Pt/Vulcan (Premetek), przy czym ilość naniesionej Pt wynosiła 4 mgPt cm^{-2} , a przepływ powietrza wynosił 400 ml min^{-1} . Przepływ 3 M HCOOH o czystości cz.d.a. wynosił $0,45 \text{ ml min}^{-1}$. Pomiar wykonano przy stałej gęstości prądu 20 mA cm^{-2} gdzie:

Fig. 7a przedstawia tę zależność w okresie od 0–12 min.

Fig. 8. Przedstawia zależność uzyskanej energii z katalizatora palladowego w zależności od zawartości ZrO_2 nośnika wyliczonej dla powyższych przykładów.

Stosowany w tym opisie skrót MWCNTs oznacza wielościennie nanorurki węglowe (z ang. Multi-Walled Carbon Nanotubes).

Produkty handlowe Vulcan stanowią czerń węglową.

Korzystne przykłady wykonania wynalazku

Przykład 1

1 g wielościennych nanorurek węglowych C_{TUBE}100 (firmy CNT CO., LTD., Korea) zmieszano z 200 ml 65% kwasu azotowego (V). Całość umieszczono w kolbie okrągłodennej i podgrzewano do temperatury wrzenia kwasu na czaszy pod chłodnicą zwrotną. Po 50 h, całość przemywano wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania stałego pH przesączu. Następnie wielościennie nanorurki węglowe zostały na lejku Buchnera przemyte 25% wodą amoniakalną (NH₄OH) oraz wodą destylowaną

do ustalenia stałego pH przesącza 0,2 g tak otrzymanych wielościennych nanorurek węglowych zdyspergowano w 50 ml wody destylowanej na łaźni ultradźwiękowej oraz dodano 3,62 ml 0,05 M wodnego roztworu ZrOCl_2 (SIGMA – ALDRICH®). Po 15 min. mieszania do otrzymanej zawiesiny dodawano kroplami 2,5 ml 1 M roztworu NaOH. Po 15 min. mieszania otrzymaną zawiesinę umieszczono w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym. W czasie 10 min. mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury 250°C i ciśnienia 55 barów i utrzymywano w tak wytworzonych warunkach przez kolejne 10 min. Otrzymany kompozyt przemyto 3 krotnie wodą dejonizowaną i 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temp. 80°C.

Następnie 0,15 g kompozytu (10% wag. ZrO_2 /90% wag. MWCNTs) zdyspergowano w 93 ml glikolu etylenowego w łaźni ultradźwiękowej i dodano 1,25 g 5% roztworu PdCl_2 w 10% HCl. Po 10 min. mieszania wkroplono 13,5 ml 0,4 M roztworu KOH. Mieszaninę doprowadzono do wrzenia w reaktorze mikrofalowym w czasie 1 min pod ciśnieniem atmosferycznym. Po reakcji próbkę przemywano 3 krotnie wodą destylowaną oraz 2 krotnie acetonem i suszono przez 12 h w temp. 80°C. Tak otrzymaną próbkę oznaczono symbolem 20%Pd/(8% ZrO_2 /72%MWCNTs)[polyol]. Średni rozmiar krystalitów ZrO_2 wynosi 5 nm, średni rozmiar krystalitów Pd wynosi 5 nm (obliczone z XRD).

Pomiary stabilności spreparowanych katalizatorów wykonano w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy własnej konstrukcji. Jako membranę protonoprzewodzącą zastosowano Nafion 115 firmy DuPont. Na katodzie stosowano katalizator 60% wag. Pt/Vulcan firmy Premetek. Do wykonania anod użyto wytworzonych katalizatorów palladowych zawierających w swoim składzie nanocząstki ZrO_2 . Jako warstwy dyfuzyjne zastosowano tkaniny węglowe: na katodzie zawierającą dodatek teflonu (Carbon Cloth Designation B 30% Wet Proofing B1B30WP z BASF Fuel Cell), a na anodzie tkaninę nie zawierającą dodatku teflonu (Carbon Cloth Designation B-1, Designation B, z firmy Clean Fuel Cell Energy). Na katodzie katalizatory nanoszono na tkaniny węglowe w ilości 4 mg Pt na 1 cm², a na anodzie 0,5 mg katalizatora Pd na 1 cm². Pomiary szybkości dezaktywacji katalizatorów wykonano w temperaturze 25°C. Jako paliwo zastosowano łatwo dostępny i tani kwas mrówkowy o czystości cz.d.a. firmy Chem-pur. Kwas rozcieńczono wodą dejonizowaną do stężenia 3M. Stężenie zanieczyszczeń w 3M kwasie wynosiło: metanol 16 (ppm), kwas octowy 66 (ppm), aldehyd mrówkowy 200 (ppm) i mrówczan metylu 200 (ppm). Ogniwo paliwowe zasilano kwasem z szybkością przepływu 0,45 ml/min. Jako utleniacz po stronie katodowej zastosowano powietrze przepływające z szybkością 1000 ml/min. Testy stabilności katalizatorów wykonano metodą stałoprądową przy prądzie 20 mA cm⁻². Wyniki testu przedstawiono na Rys. 3a-3c, na których widoczne są samorzutne oscylacje napięcia ogniwa.

Przykład 2

1 g wielościennych nanorurek węglowych C_{TUBE}100 (firmy CNT CO., LTD., Korea) zmieszano z 200 ml 65% kwasu azotowego (V). Całość umieszczono w kolbie okrągłodennej i podgrzewano do temperatury wrzenia kwasu na czaszy pod chłodnicą zwrotną. Po 50 h, całość przemywano wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania stałego pH przesącza. Następnie wielościenne nanorurki węglowe zostały przemyte na lejku Buchnera 25% wodą amoniakalną (NH_4OH) oraz wodą destylowaną do ustalenia stałego pH przesącza. 0,2 g tak otrzymanych wielościennych nanorurek węglowych zdyspergowano w 50 ml wody destylowanej na łaźni ultradźwiękowej oraz dodano 8,13 ml 0,05 M wodnego roztworu ZrOCl_2 (SIGMA - ALDRICH®). Po 15 min. mieszania do otrzymanej zawiesiny dodawano kroplami 2,5 ml 1 M roztworu NaOH. Po 15 min. mieszania otrzymaną zawiesinę umieszczono w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym. W czasie 10 min. mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury 250°C i ciśnienia 55 barów i utrzymywano w tak wytworzonych warunkach przez kolejne 10 min. Otrzymany kompozyt przemyto 3 krotnie wodą dejonizowaną i 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temp. 80°C.

Następnie 0,15 g kompozytu (20% wag. ZrO_2 /80% wag. MWCNTs) zdyspergowano w 125 ml wody destylowanej w łaźni ultradźwiękowej i dodano 1,25 g 5% roztworu PdCl_2 w 10% HCl. Po 15 min. mieszania wkroplono 1M NaOH aż do uzyskania pH=10. Po 1 h dodano kroplami 10 ml 1M wodnego roztworu NaBH_4 . Po 1,5 h otrzymany katalizator przemyto 3 krotnie wodą destylowaną oraz 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temperaturze 80°C. Tak otrzymaną próbkę oznaczono symbolem 20%Pd/(16% ZrO_2 /64%MWCNTs)[NaBH_4]. Średni rozmiar krystalitów ZrO_2 wynosi 5 nm, średni rozmiar krystalitów Pd wynosi 3 nm (obliczone z XRD).

Pomiary stabilności spreparowanych katalizatorów wykonano w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy własnej konstrukcji w identycznych warunkach pomiaru jak w przykładzie 1.

Testy stabilności katalizatorów wykonano metodą stałoprądową przy prądzie 20 mA cm^{-2} . Wyniki testu przedstawiono na Fig. 4a-4d, na których widoczne są samorzutne oscylacje napięcia ogniwa. Średnia moc ogniwa początkowo malała, lecz po 1 godzinie dążyła asymptotycznie do wartości 2 mW/cm^2 , co wskazuje na to, że katalizator ulegał samorzutnej regeneracji, nie ulegając dalszej dezaktywacji.

Przykład 3

1 g wielościennych nanorurek węglowych C_{TUBE}100 (firmy CNT CO., LTD., Korea) zmieszano z 200 ml 65% kwasu azotowego (V). Całość umieszczono w kolbie okrągłodennej i podgrzewano do temperatury wrzenia kwasu na czaszy pod chłodnicą zwrotną. Po 50 h, całość przemywano wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania stałego pH przesącza. Utleniane wielościenne nanorurki węglowe zostały przemyte 25% wodą amoniakalną (NH₄OH) oraz wodą destylowaną do ustalenia stałego pH przesącza. 0,2 g tak otrzymanych wielościennych nanorurek węglowych zdyspergowano w 50 ml wody destylowanej na łaźni ultradźwiękowej oraz dodano 21,63 ml 0,05 M wodnego roztworu ZrOCl₂ (SIGMA - ALDRICH®). Po 15 min. mieszania do otrzymanej zawiesiny dodawano kroplami 2,5 ml 1 M roztworu NaOH. Po 15 min. mieszania otrzymaną zawiesinę umieszczono w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym. W czasie 10 min. mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury 250°C i ciśnienia 55 barów i utrzymywano w tak wytworzonych warunkach przez kolejne 10 min. Otrzymany kompozyt przemyto 3 krotnie wodą dejonizowaną i 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temp. 80°C.

Następnie 0,15 g kompozytu (40% wag. ZrO₂/60% wag. MWCNTs) zdyspergowano w 125 ml wody destylowanej w łaźni ultradźwiękowej i dodano 1,25 g 5% roztworu PdCl₂ w 10% HCl. Po 15 min. mieszania wkroplono 1M NaOH aż do uzyskania pH=10. Po 1 h dodano kroplami 10 ml 1M wodnego roztworu NaBH₄. Po 1,5 h otrzymany katalizator przemyto 3 krotnie wodą destylowaną oraz 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temperaturze 80°C. Tak otrzymaną próbkę oznaczono symbolem 20%Pd/(32%ZrO₂/48%MWCNTs)[NaBH₄]. Średni rozmiar krystalitów ZrO₂ wynosi 7 nm, średni rozmiar krystalitów Pd wynosi 3 nm (obliczone z XRD).

Pomiary stabilności spreparowanych katalizatorów wykonano w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy własnej konstrukcji w identycznych warunkach pomiaru jak w przykładzie 1. Wyniki testu przedstawiono na Fig. 5a-5d, na których widoczne są samorzutne oscylacje napięcia ogniwa. Średnia moc początkowo malała, lecz po 1 godzinie dążyła asymptotycznie do wartości $0,4 \text{ mW/cm}^2$, co wskazuje na to, że katalizator ulegał samorzutnej regeneracji, nie ulegając dalszej dezaktywacji.

Przykład porównawczy 1

1 g wielościennych nanorurek węglowych C_{TUBE}100 (firmy CNT CO., LTD., Korea) zmieszano z 200 ml 65% kwasu azotowego (V). Całość umieszczono w kolbie okrągłodennej i podgrzewano do temperatury wrzenia kwasu na czaszy pod chłodnicą zwrotną. Po 50 h, całość przemywano wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania stałego pH przesącza. Utleniane wielościenne nanorurki węglowe zostały przemyte 25% wodą amoniakalną (NH₄OH) oraz wodą destylowaną do ustalenia stałego pH przesącza. 0,2 g tak otrzymanych wielościennych nanorurek węglowych zdyspergowano w 50 ml wody destylowanej na łaźni ultradźwiękowej oraz dodano 48,78 ml 0,05 M wodnego roztworu ZrOCl₂ (SIGMA – ALDRICH®). Po 15 min. mieszania do otrzymanej zawiesiny dodawano kroplami 2,5 ml 1 M roztworu NaOH. Po 15 min. mieszania otrzymaną zawiesinę umieszczono w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym. W czasie 10 min. mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury 250°C i ciśnienia 55 barów i utrzymywano w tak wytworzonych warunkach przez kolejne 10 min. Otrzymany kompozyt przemyto 3 krotnie wodą dejonizowaną i 2 krotnie acetonem, a następnie suszono przez 12 h w temp. 80°C.

Następnie 0,15 g kompozytu (40% wag. ZrO₂/60% wag. MWCNTs) zdyspergowano w 93 ml glikolu etylenowego w łaźni ultradźwiękowej i dodano 1,25 g 5% roztworu PdCl₂ w 10% HCl. Po 10 min. mieszania wkroplono 13,5 ml 0,4 M roztworu KOH. Mieszaninę doprowadzono do wrzenia w reaktorze mikrofalowym w czasie 1 min pod ciśnieniem atmosferycznym. Po reakcji próbkę przemywano 3 krotnie wodą destylowaną oraz 2 krotnie acetonem i suszono przez 12 h w temp. 80°C. Tak otrzymaną próbkę oznaczono symbolem 20%Pd/(48%ZrO₂/32%MWCNTs)[polyol]. Średni rozmiar krystalitów ZrO₂ wynosi 7 nm, średni rozmiar krystalitów Pd wynosi 3 nm (obliczone z XRD).

Pomiary stabilności spreparowanych katalizatorów wykonano w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy własnej konstrukcji w identycznych warunkach pomiaru jak w przykładzie 1. Testy stabilności katalizatorów wykonano metodą stałoprądową przy prądzie 20 mA cm^{-2} . Wyniki testu przedstawiono na Fig. 6a-6d, na których widoczne są samorzutne oscylacje napięcia ogniwa. Średnia moc ogniwa spadała znacznie w ciągu godziny pomiaru i dążyła asymptotycznie do wartości $0,2 \text{ mW/cm}^2$, co wskazuje na to, że katalizator ulegał samorzutnej regeneracji, ale jego aktywność była niska.

Przykład porównawczy 2

1 g wielościennych nanorurek węglowych C_{TUBE}100 (firmy CNT CO., LTD., Korea) zmieszano z 200 ml 65% kwasu azotowego (V). Całość umieszczono w kolbie okrągłodennej i podgrzewano do temperatury wrzenia kwasu na czaszy pod chłodnicą zwrotną. Po 50 h, całość przemywano wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania stałego pH przesączu. Utleniane wielościenne nanorurki węglowe zostały przemyte 25% wodą amoniakalną (NH₄OH) oraz wodą destylowaną do ustalenia stałego pH przesączu, 0,2 g tak otrzymanych wielościennych nanorurek węglowych zdyspergowano w 93 ml glikolu etylenowego na łaźni ultradźwiękowej. Następnie dodano 1,25 g 5% roztworu PdCl₂ w 10% HCl. Po 10 min. mieszania wkroplono 13,5 ml 0,4 M roztworu KOH. Mieszaninę gotowano w reaktorze mikrofalowym w czasie 1 min. Po reakcji próbkę przemywano 3 krotnie wodą dejonizowaną oraz 2 krotnie acetonem i suszono przez 12 h w temperaturze 80°C. Tak otrzymaną próbkę oznaczono symbolem 20% wag. Pd/80% wag. MWCNTs [polyol]. Średni rozmiar krystalitów Pd wynosi 5 nm (obliczone z XRD).

Pomiary stabilności spreparowanych katalizatorów wykonano w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy własnej konstrukcji w identycznych warunkach pomiaru jak w przykładzie 1. Testy stabilności katalizatorów wykonano metodą stałoprądową przy prądzie 20 mA cm⁻². Wyniki testu przedstawiono na Fig. 7a. Na katalizatorze tym nie występują samorzutne oscylacje napięcia ogniwa, a jego moc spada do zera w czasie kilkunastu minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator Pd/ZrO₂/C do elektROUTLENIANIA kwasu mrówkowego na anodzie ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy, który sam się aktywuje i oczyszcza poprzez samorzutne oscylacje napięcia ogniwa niewymagające doprowadzania energii z układu zewnętrznego, **znamienny tym**, że zawiera krystality palladu osadzone na nośniku węglowym zawierającym nanocząstki tlenku cyrkonu, przy czym nominalny stosunek masowy tlenku cyrkonu do węgla mieści się w zakresie od 0,11 do 0,66 oraz nominalny stosunek masowy palladu do tlenku cyrkonu mieści się w zakresie od 0,5 do 1,5.
2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nominalny stosunek masowy palladu do tlenku cyrkonu w tym katalizatorze Pd/ZrO₂/C wynosi 1,25.
3. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że krystality ZrO₂ o rozmiarze od 3 do 10 nm, korzystnie 5 nm, są osadzone na nośniku węglowym oraz krystality palladu o rozmiarze od 2 do 5 nm są osadzone na krystalitach ZrO₂ lub w ich bliskim sąsiedztwie na nośniku węglowym.
4. Sposób otrzymywania katalizatora Pd/ZrO₂/C do elektROUTLENIANIA kwasu mrówkowego na anodzie ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy, który sam się aktywuje i oczyszcza poprzez samorzutne oscylacje napięcia ogniwa niewymagające doprowadzania energii z układu zewnętrznego, **znamienny tym**, że obejmuje następujące kroki:
dostarcza się nośnik węglowy, który na powierzchni posiada do 4% wag. grup tlenowych (-OH, -COOH, >O, =O, -O-), a następnie na nośniku węglowym osadza się nanocząstki tlenku cyrkonu o średniej wielkości krystalitów od 3 do 10 nm, w stosunku masowym ZrO₂ do węgla w zakresie od 0,11 do 0,66;
na tak przygotowanym nośniku osadza się cząstki palladu o wielkości krystalitów Pd od 2 do 5 nm.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w etapie a) stosuje się nośnik węglowy wybrany z grupy obejmującej nanorurki węglowe, grafen, Vulcan XC-72 (czern węglowa), Carbo Medicinalis Ligni i nanowłókna węglowe, korzystnie nanorurki węglowe.
6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że w etapie a) stosuje się krystality tlenku cyrkonu o średniej wielkości 5 nm.
7. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 4 do 6, **znamienny tym**, że w etapie a) stosuje się tlenek cyrkonu o nominalnym stosunku masowym tlenku cyrkonu do węgla wynoszącym 0,25.
8. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 4 do 7, **znamienny tym**, że w etapie b) osadzanie palladu na ZrO₂/C prowadzi się albo poprzez redukcję soli palladu w roztworze wodnym z użyciem środka redukującego, albo poprzez impregnację (pokrycie) ZrO₂/C wodorotlenkiem palladu, a następnie redukcję tego wodorotlenku palladu z użyciem środka redukującego.

9. Zastosowanie katalizatora Pd/ZrO₂/C, według zastrz. 1 albo otrzymanego sposobem zdefiniowanym powyżej w zastrz. 4, do elektROUTLENIA Kwasu mrówkowego w ogniwach paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym.
10. Ogniwo paliwowe na kwas mrówkowy, zbudowane z katody, którą korzystnie stanowi Pt/C, membrany protonoprzewodzącej oraz z anody, którą stanowi katalizator palladowy osadzony na nośniku węglowym dekorowanym tlenkiem cyrkonu, **znamiennie tym**, że wspomnianym katalizatorem palladowym jest katalizator Pd/ZrO₂/C, według zastrz. 1 albo otrzymany sposobem opisanym w zastrz. 4.

Rysunki

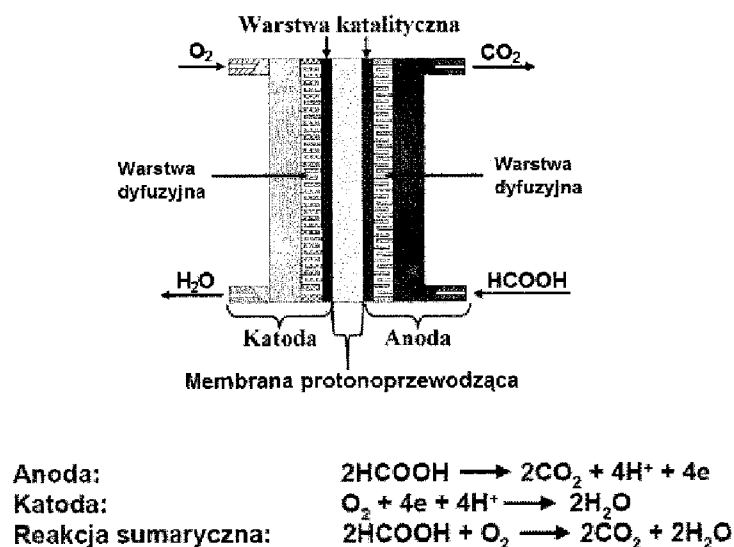


Fig. 1 (stan techniki)

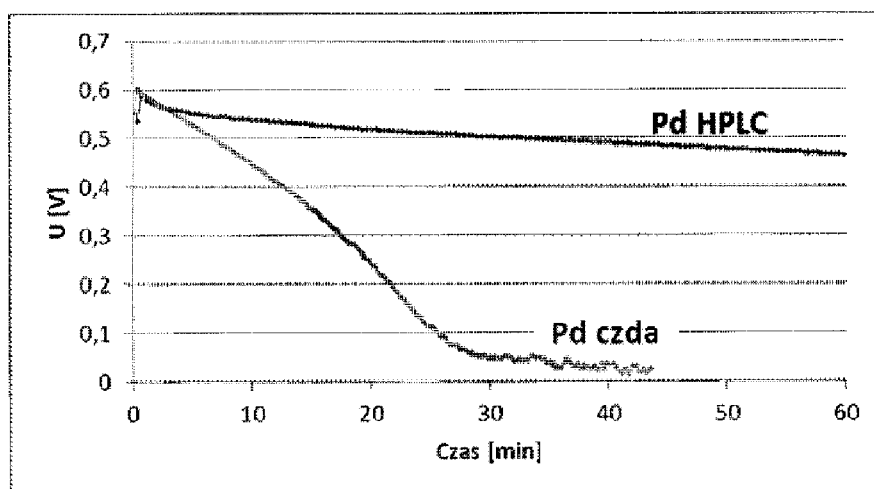


Fig. 2a

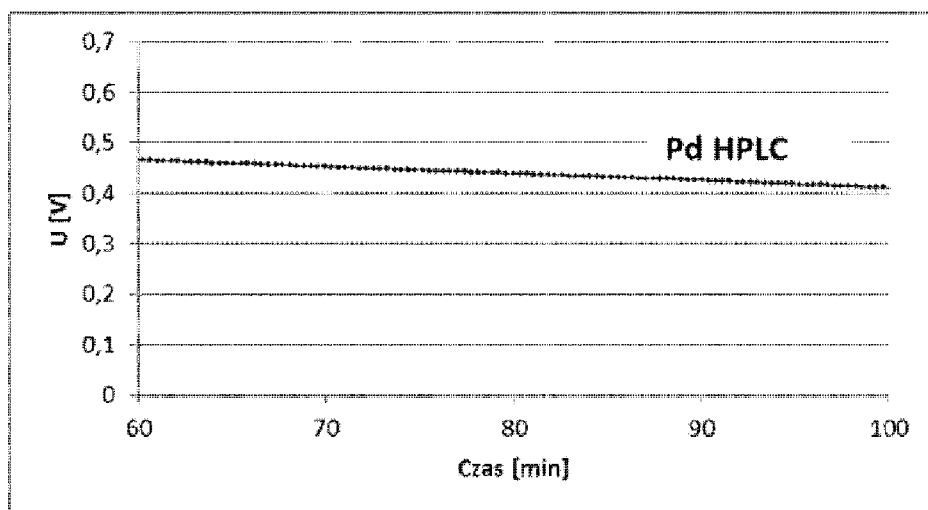


Fig. 2b

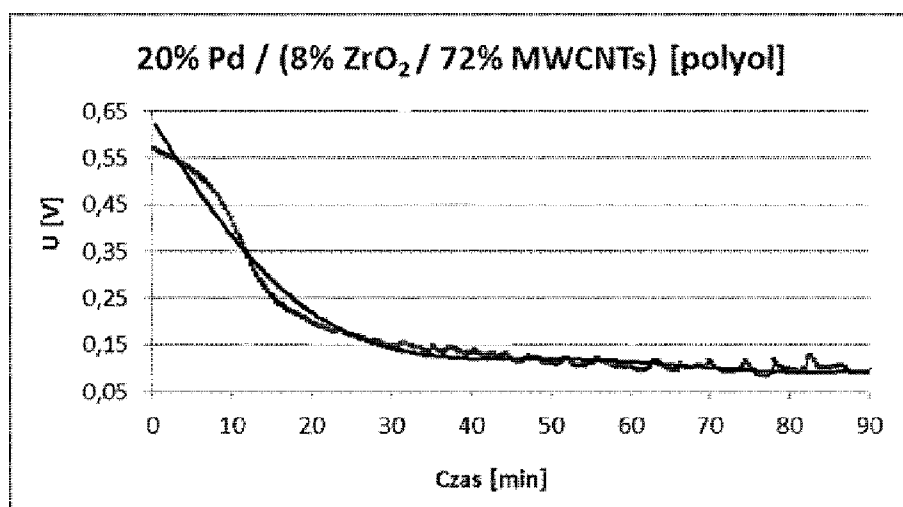


Fig. 3a

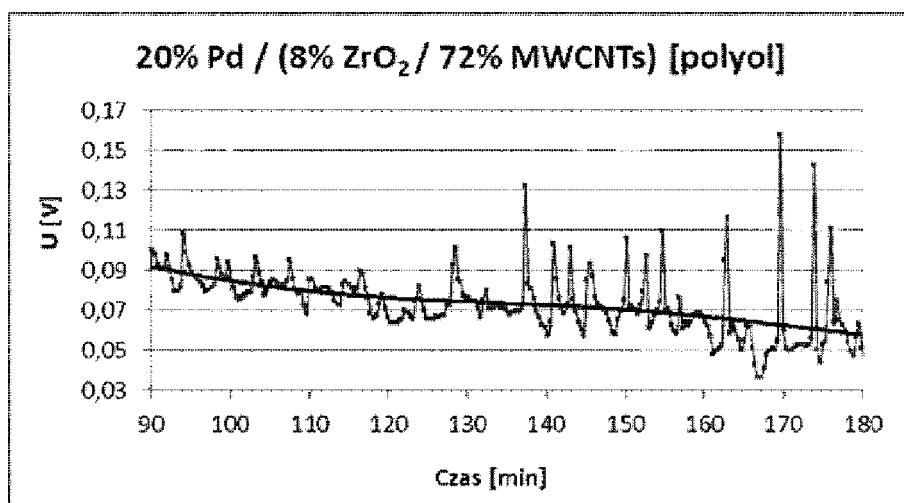


Fig. 3b

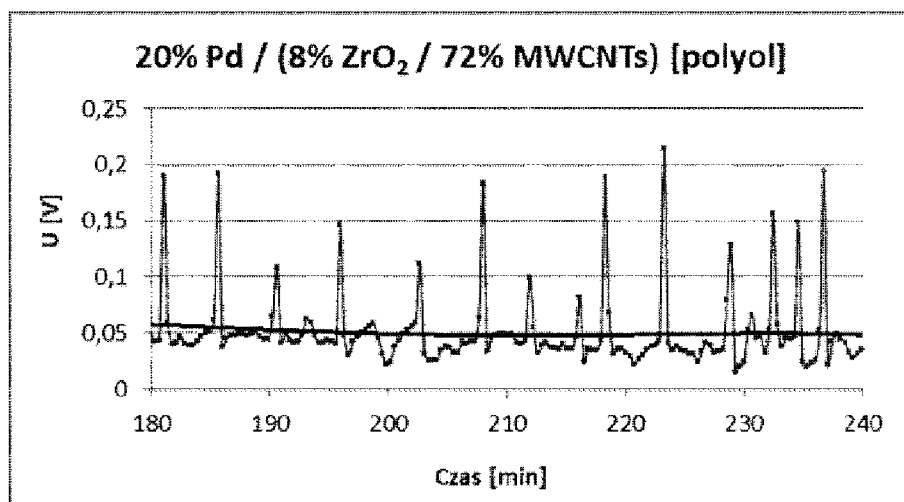


Fig. 3c

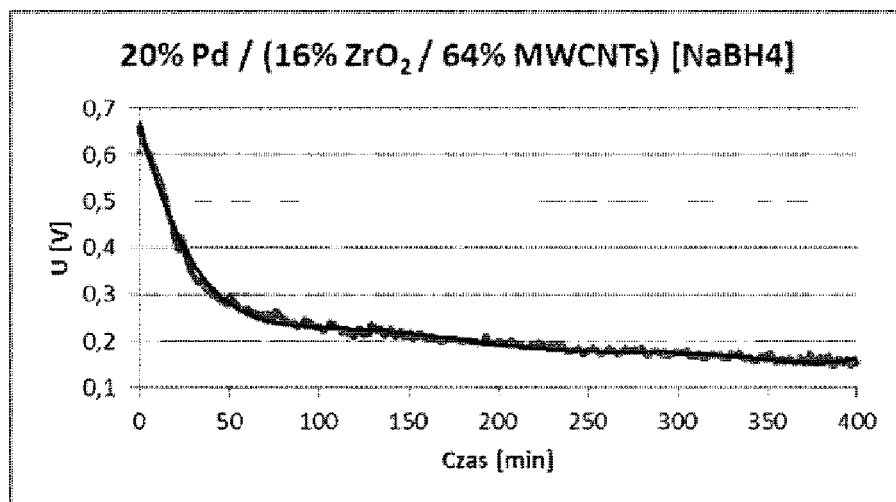


Fig. 4a

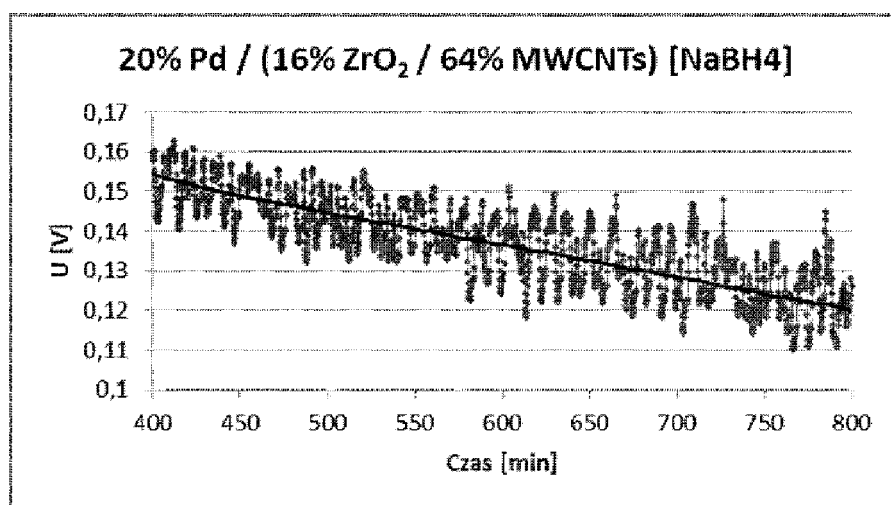


Fig. 4b

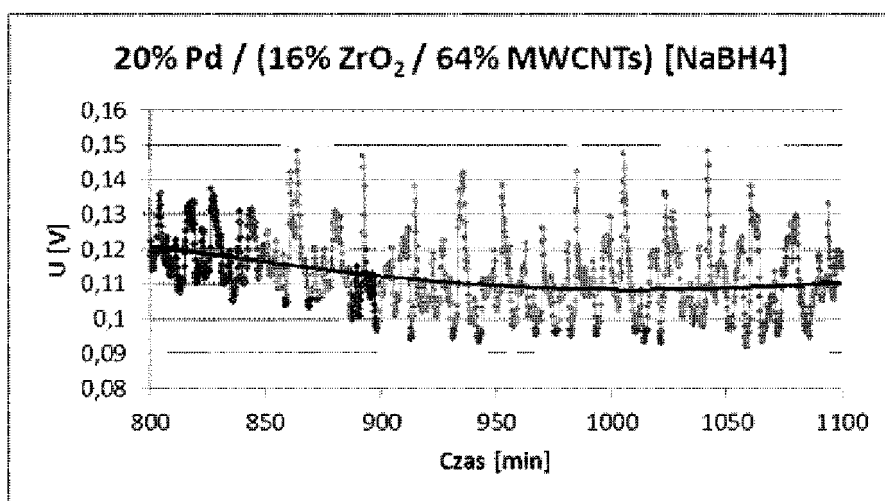


Fig. 4c

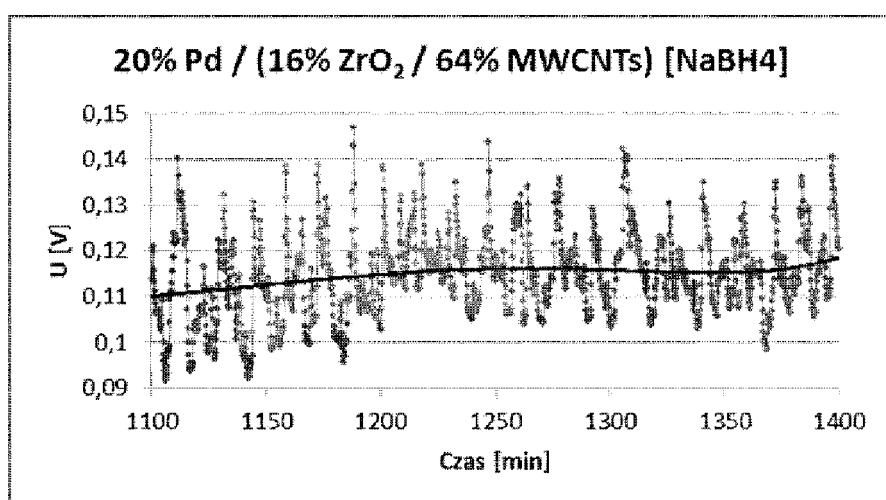


Fig. 4d

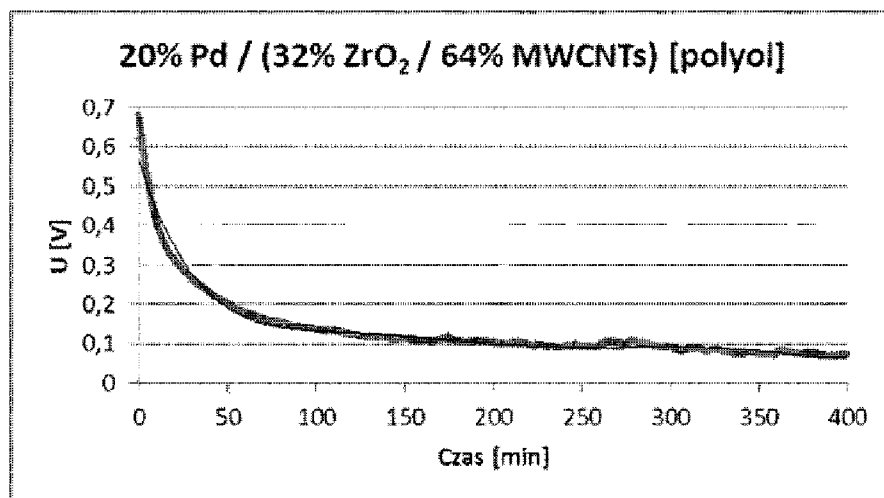


Fig. 5a

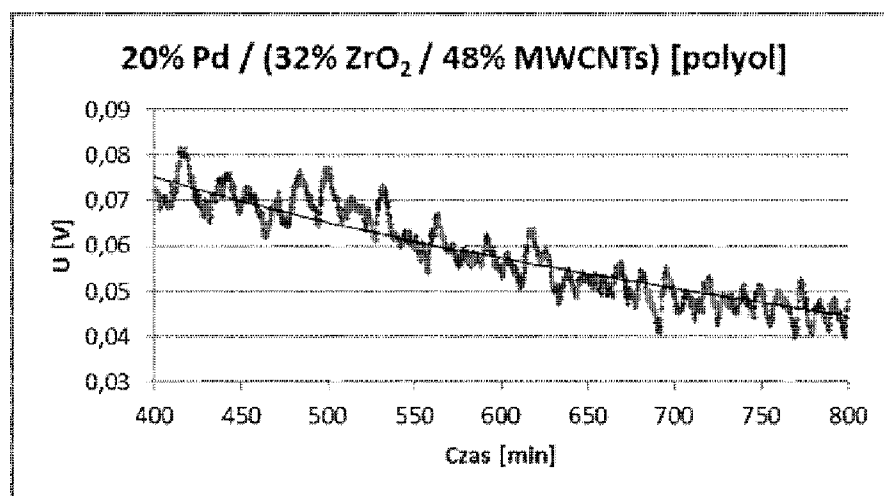


Fig. 5b

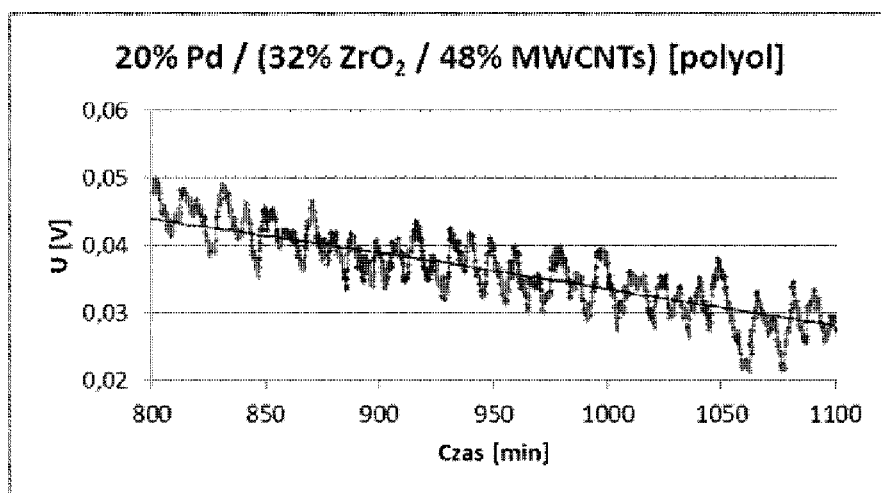


Fig. 5c

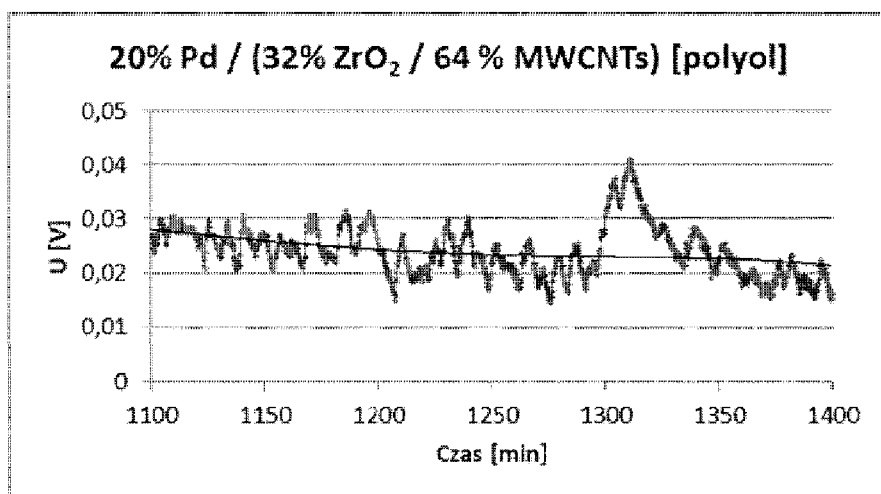


Fig. 5d

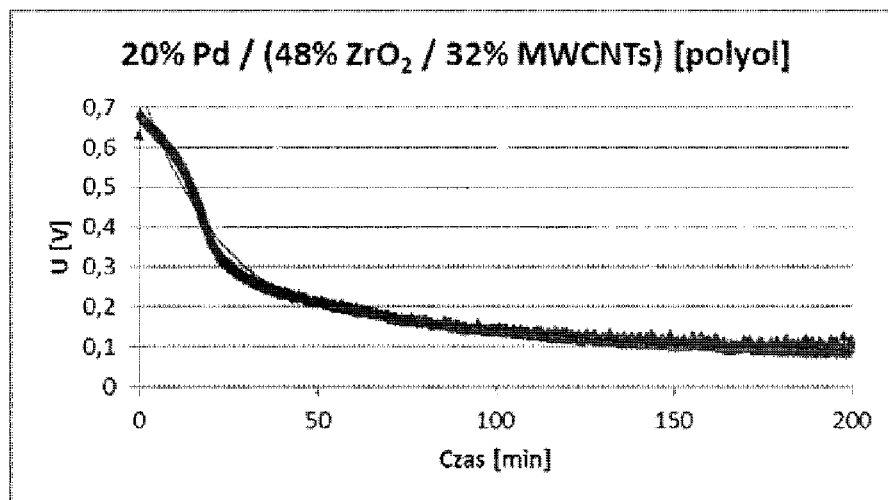


Fig. 6a

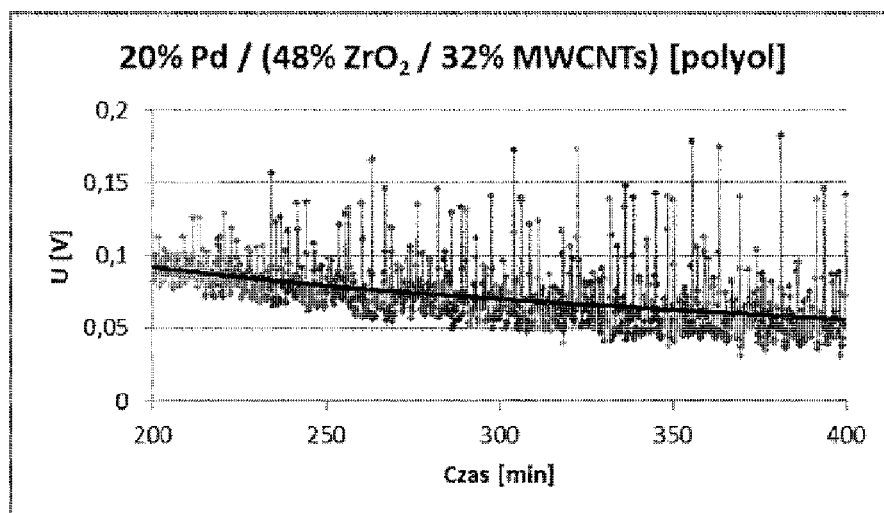


Fig. 6b

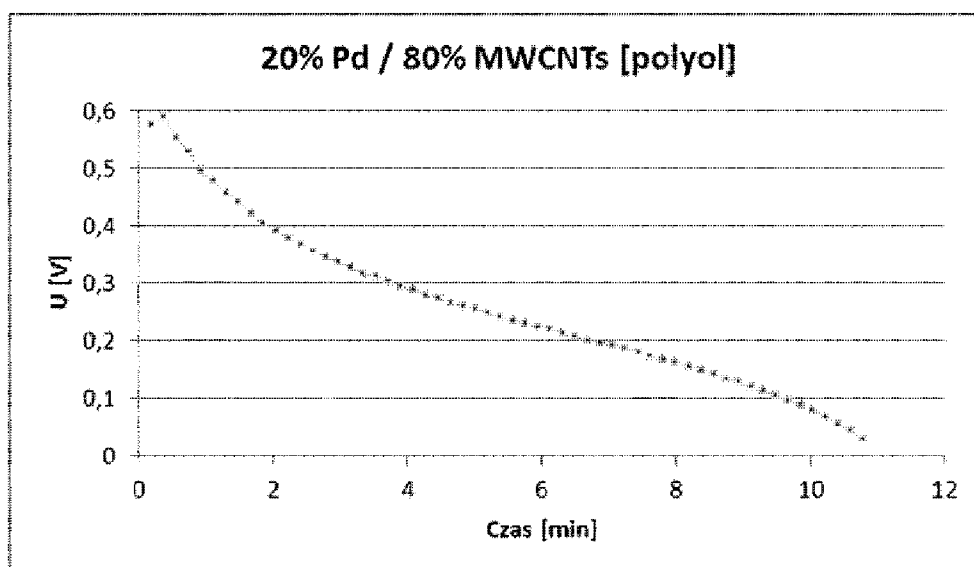


Fig. 7a

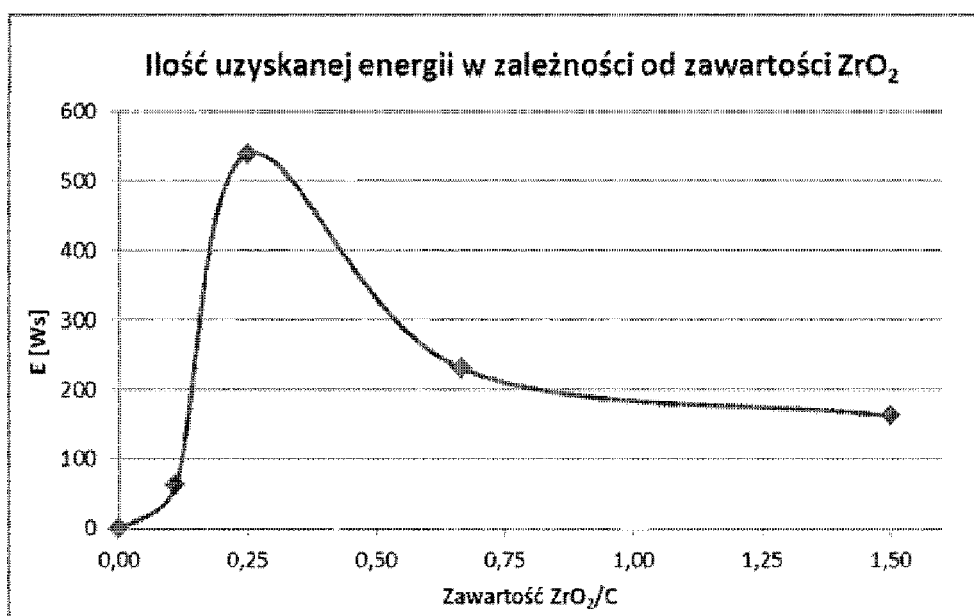


Fig. 8